

明 細 書

光酸発生剤

技術分野

本発明は、光酸発生剤に関する。さらに詳しくは、光を照射すると効率よく酸を発生する光酸発生剤に関する。光酸発生剤は、化学増幅フォトレジスト、液晶カラーフィルタなどに好適に使用しうるものである。

背景技術

化学増幅型フォトレジストや、液晶用カラーフィルタに用いられる光酸発生剤としては、従来、パラメトキシスチリルトリアジンが知られている（例えば、ジー・ポーラーズ(G. Pohlers)ら「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」1997年9巻6号1353-1361 頁参照）。

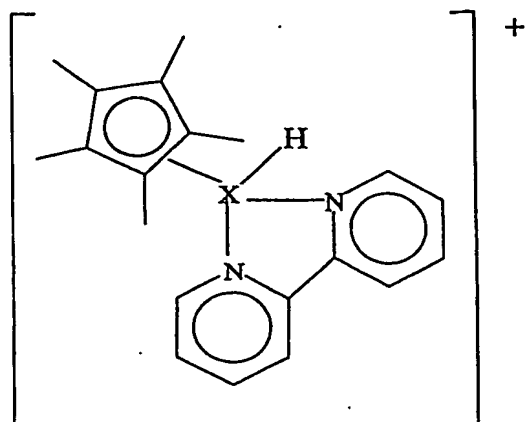
しかし、パラメトキシスチリルトリアジンは、高感度であるが、溶媒に対する溶解性や相溶性が悪いという欠点がある。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、可視光に対して高感度であるとともに、有機溶媒や水に対する溶解性に優れた光酸発生剤を提供することを課題とする。

本発明は、

式(I):



(I)

(式中、Xは、金属原子を示す)

で表される金属ヒドリド錯体からなる光酸発生剤に関する。

図面の簡単な説明

第1図は、イリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの吸光度と波長との関係を示す図である。

第2図は、イリジウム錯体の吸光度の経時変化を示す図である。

第3図は、(a) はイリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの吸光度減衰の経時変化を示す図、(b) は(a) から求められた1次反応速度定数のトリフルオロメタンスルホン酸の濃度依存性を示す図である。

第4図は、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルを示す図である。

第5図は、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長500nm における吸光度の増大の経時変化を示す図である。

第6図は、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長575nm における吸光度の増大の経時変化を示す図である。

第7図は、イリジウムヒドリド錯体の濃度の仕込み濃度との比 $([I]/[I]_0)$ の

経時変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の光酸発生剤は、式(I) で表される金属ヒドリド錯体〔以下、単に「金属ヒドリド錯体」という〕からなる。式(I) において、Xは、金属原子を示す。好適な金属原子の例としては、イリジウム、ルテニウム、ロジウムおよびコバルトが挙げられるが、これらの中では、イリジウムが好ましい。

金属ヒドリド錯体は、可視光に対して高感度であるとともに、優れた有機溶媒や水に対する溶解性を呈するものである。したがって、本発明の光酸発生剤は、金属ヒドリド錯体のみからなるものであってもよく、あるいは金属ヒドリド錯体を有機溶媒や水に溶解させたものであってもよい。

有機溶媒の例としては、アセトニトリル；メタノール、エタノールなどに代表される1級アルコール；イソプロピルアルコールなどに代表される2級アルコール、t-ブチルアルコールなどに代表される3級アルコール、エチレングリコールなどに代表される多価アルコール、ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；酢酸エチルなどの極性有機溶媒が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

本発明の光酸発生剤が金属ヒドリド錯体の溶液である場合、その溶液における金属ヒドリドの濃度は、特に限定されないが、通常、0.1 ～5重量%、好ましくは0.5 ～3重量%であることが望ましい。

なお、金属ヒドリド錯体は、例えば、ワタナベ(Watanabe)ら「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)2003年, 125(14) 巻, 4149-4154 頁の4150頁に記載の方法にしたがって容易に合成し、容易に入手しうる化合物である。

実施例

以下に、本発明の金属ヒドリド錯体を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

製造例 1

ワタナベ(Watanabe)ら「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)2003年, 125(14) 巻, 4149-4154 頁の4150頁に記載の方法にしたがって、イリジウムヒドリド錯体を調製した。

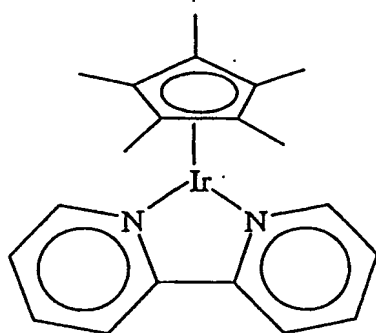
得られた化合物がイリジウムヒドリド錯体であることは、得られた化合物の ^1H -NMRデータが前記文献の4150頁に記載の ^1H -NMRデータと一致することによって確認された。

実施例 1

製造例 1 で得られたイリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールに溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が $2.4 \times 10^{-4}\text{M}$ の溶液を調製した。

得られた溶液に波長 λ が430nm であるレーザー光線を10mJ/パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、レーザー光線の照射から10 μs 、4 msまたは12ms経過後の波長300 ~800nm における過渡吸収スペクトルを調べた。その結果を図 1 に示す。

図 1 において、○印は、レーザー光線の照射から10 μs 経過後のデータ、△印はレーザー光線の照射から 4 ms経過後のデータ、□印はレーザー光線の照射から 12 ms経過後のデータである。これらの過渡吸収スペクトルは、文献〔エム・ラドウィック(M. Ladwig)ら「ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリ(J. Organomet. Chem.)」1992年439 巻 1 号79-90 頁〕に記載の吸収スペクトルと対比した結果、式(II):

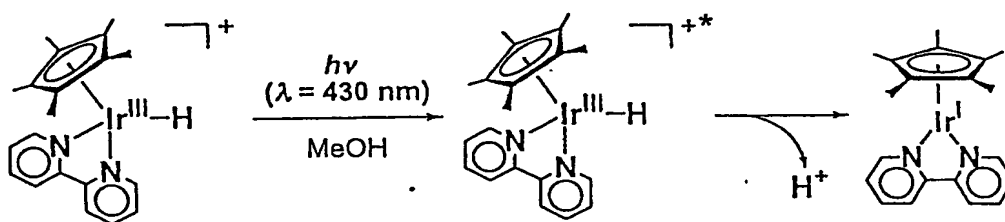


(II)

で表されるイリジウム錯体（以下、単に「イリジウム錯体」という）であることが確認された。

また、図 1 に示された結果から、イリジウムヒドリド錯体の脱プロトンは、その励起状態で起こり、このイリジウムヒドリド錯体は、以下のスキーム 1 :

スキーム 1



で表されるように、レーザー光線を照射すると効率よく酸を発生するので、光酸発生剤として効率よく作用するものであることがわかる。

実施例 2

製造例 1 で得られたイリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールまたは CH₃OD に溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が 2.4×10^{-4} M の溶液を調製した。

得られた溶液に波長 430 nm のレーザー光線を 10 mJ/パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、波長 490 nm における吸光度の経時変化を調べた。そ

の結果を図 2 に示す。

図 2 には、脱気されたメタノール（図中、○印）および CH_3OD （図中、黒色○印）中で、レーザー光線をイリジウムヒドリド錯体に照射することによって生成したイリジウム錯体の過渡吸収スペクトルにおける波長490nm における減衰が示されている。この減衰は、二次反応速度論に従っている。

図 2 に示された結果から、メタノール(CH_3OH) の代わりに CH_3OD を用いた場合には、イリジウム錯体の減衰速度は、いちじるしく遅くなることがわかる。

なお、図 2 において、右上に挿入されている図は、イリジウムヒドリド錯体にレーザー光線を照射したときの吸光度の 2 次プロット（吸光度の逆数の時間依存性）を示す図である。図 2 に示された 2 次プロットの傾きから、大きな速度論的重水素同位体効果 ($k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 8.2$) が求められた。

実施例 3

実施例 1 と同様にして、イリジウムヒドリド錯体を脱プロトン化させることによってイリジウム錯体およびプロトンを生成させた後、このイリジウム錯体をメタノール中でトリフルオロメタンスルホン酸によってプロトン化させたところ、基底状態のイリジウムヒドリド錯体が生成した。

種々の濃度($3.0 \times 10^{-5}\text{M}$, $3.9 \times 10^{-5}\text{M}$, $4.8 \times 10^{-5}\text{M}$ または $5.6 \times 10^{-5}\text{M}$)のトリフルオロメタンスルホン酸の存在下で、イリジウムヒドリド錯体 $2.4 \times 10^{-4}\text{M}$ の波長490nm における過渡吸収スペクトルの吸光度減衰の経時変化を調べた。その結果を図 3 (a) に示す。また、この吸光度減衰の経時変化から求めた 1 次反応速度定数のトリフルオロメタンスルホン酸の濃度依存性を図 3 (b) に示す。

図 3 (a) に示されるように、イリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの減衰は、トリフルオロメタンスルホン酸 ($3.0 \times 10^{-5}\text{M}$, $3.9 \times 10^{-5}\text{M}$, $4.8 \times 10^{-5}\text{M}$ または $5.6 \times 10^{-5}\text{M}$)の存在下では、1 次反応速度論に従うようになることがわかる。

また、図 3 (b) に示された結果から、1 次反応速度定数は、トリフルオロメタンスルホン酸の濃度の増大に対して直線的に増加することがわかる。

これらの結果から、イリジウムヒドリド錯体に可視光を照射すれば、イリジウムヒドリド錯体の脱プロトン化およびイリジウム錯体のプロトン化が生じることがわかる。

実施例 4

イリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールに溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$ の溶液を調製した。

次に、得られた溶液に波長 355nm のレーザー光線を 1.5mJ / パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、イリジウムヒドリド錯体の励起状態の生成およびその光酸発生をピコ秒レーザー閃光分解による過渡吸収スペクトル変化によって観測した。その結果を図 4 に示す。なお、図 4 において、各過渡吸収スペクトルは、それぞれ、図中の矢印の方向に経過した時間における結果を示す。

図 4 に示されたピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの結果から、レーザー光線の照射から 100ps までは、波長 500nm に吸収極大を持つイリジウムヒドリド錯体の励起状態の生成に由来する吸収帯の増大が認められることがわかる。

実施例 5

実施例 4 と同様にして、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長 500nm における吸光度の増大の経時変化を 200ps まで調べた。その結果を図 5 に示す。

図 5 に示された結果から、この吸光度変化は、一次速度論に従い、一次反応速度定数が $1.4 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ であると決定された。

実施例 6

実施例 4 と同様にして、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長575nm における吸光度の増大の経時変化を光線照射から4000ps まで調べた。その結果を図 6 に示す。なお、図 6 において、その右下に記載の挿入図において、a はイリジウムヒドリド錯体の場合の吸光度の経時変化の一次プロット、b はイリジウムヒドリド錯体の重水素化体の場合の吸光度の経時変化の一次プロットを示す。

図 6 に示された結果から、光線照射から4000ps 経過時には、イリジウムヒドリド錯体の励起状態からの光酸発生により、イリジウムヒドリド錯体からプロトンが脱離したイリジウム錯体の生成に由来する過渡吸収スペクトルが増大していることがわかる。また、この吸光度変化は一次速度論に従い、一次プロットの傾きから求められたイリジウムヒドリド錯体の励起状態からの光酸発生速度が $8.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であると決定された。

実施例 7

イリジウムヒドリド錯体を脱気された CD_3OD に濃度が $8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ となるように溶解させた溶液 0.6mL に、波長430nm の単色可視光線を照射し、イリジウムヒドリド錯体の水素と重水素との光誘起交換反応におけるイリジウムヒドリド錯体濃度の仕込み濃度との比 ($[1]/[1]_0$) の経時変化を調べた。その結果を図 7 に示す。

図 7 に示された結果から、イリジウムヒドリド錯体の CH_3OD 溶液に定常状態で光線を照射したときには、図 7 の領域 a に示されるように、イリジウムヒドリド錯体の水素化物のプロトンによる -10.7 ppm における $^1\text{H-NMR}$ シグナルが光線照射時間の経過とともに消失することがわかる。

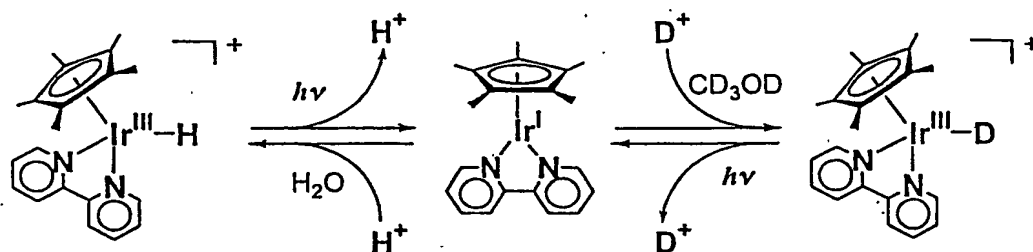
次に、光線を照射した溶液 0.6mL に、水 ($\text{H}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{OD} = 1 : 4$ (容量比)) 0.15mL を添加し、暗所で保ったところ、図 7 の領域 b に示されるように、 $^1\text{H-NMR}$ のシグナルに変化が生じなかった。

さらに、前記溶液に波長430nm の単色可視光線をサンプルに照射すると、図7の領域cに示されるように、イリジウムヒドリド錯体の水素化物のプロトンが再度現れた。

さらに、前記溶液0.75mLに、水 ($\text{H}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{OD} = 1 : 2$ (容量比)) 0.15mLを添加し、波長430nm の単色可視光線をサンプルに照射すると、図7の領域dに示されるように、式(I) で表されるイリジウムヒドリド錯体仕込量の80%まで、その水素化物のプロトンのシグナルが増大した。

以上の結果から、 CD_3OD 中で定常状態でイリジウムヒドリド錯体の水素と重水素との交換が、以下のスキーム2：

スキーム 2



で表されるように、効率よく起こることがわかる。

実施例 8

$8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ のイリジウムヒドリド錯体 CD_3OD 溶液 0.6mL にキセノンランプから微弱な単色光 (波長: 430nm、光強度: 約 $10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) を照射した場合、図7(a) に示されるのと同様に、速やかに光水素・重水素(H/D) 交換反応が進行することが認められた。

このことから、イリジウムヒドリド錯体は、非常に高感度な光酸発生剤として作用することが確認された。

実施例 9

イリジウムヒドリド錯体を25℃の水に溶解させたところ、その溶解度は、90 mg/水3.5mL(2.6 重量%)以上であった。このことから、イリジウムヒドリド錯体は、水に対して高い溶解性を呈することが確認された。また、同様にして、メタノールおよびアセトニトリルに対しても溶解性を調べたが、いずれの溶媒に対しても、水と同様に、高い溶解性を有することが確認された。

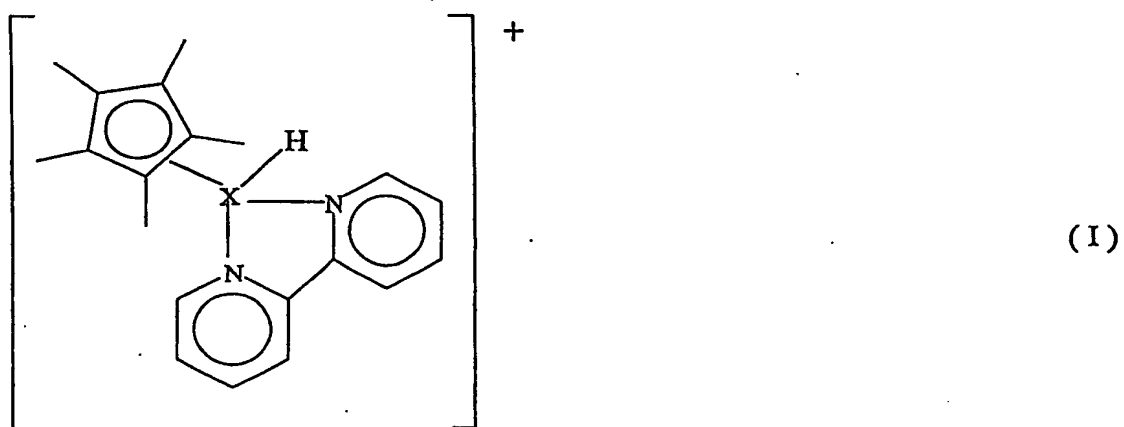
本発明の光酸発生剤は、可視光に対して高感度であるとともに、有機溶媒や水に対する溶解性に優れるという効果を奏する。

産業上の利用可能性

本発明のイリジウムヒドリド錯体は、高感度な光酸発生剤として機能し、水や有機溶媒などに対する溶解性に優れるので、化学増幅型フォトレジスト、液晶カラーフィルタ用の酸発生剤として用いることができるほか、写真関連や印刷関連分野などにも幅広く応用しうるものである。

請求の範囲

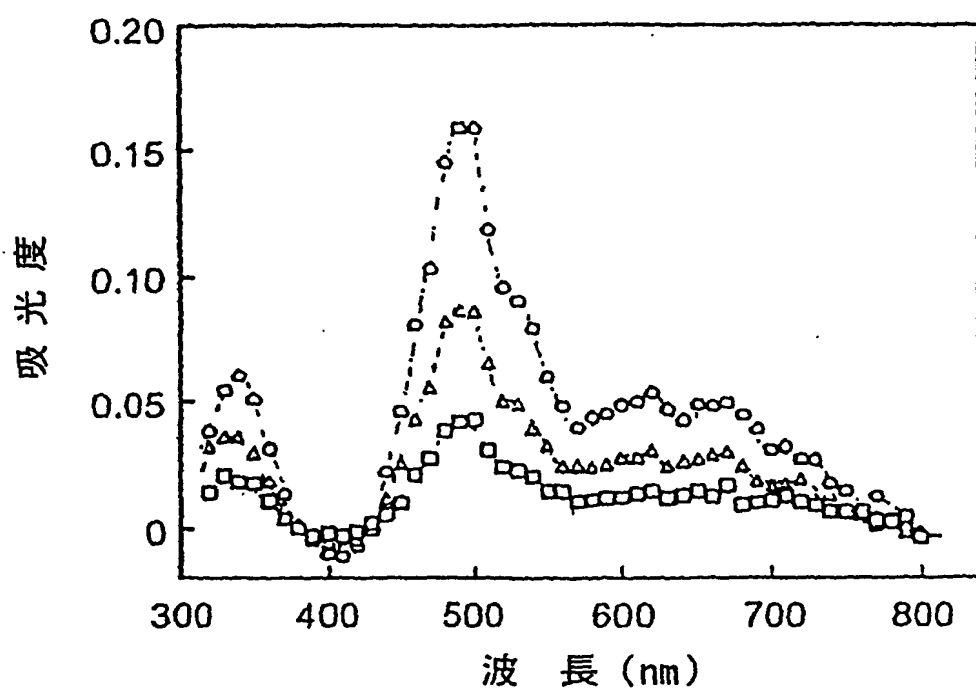
1. 式(I):



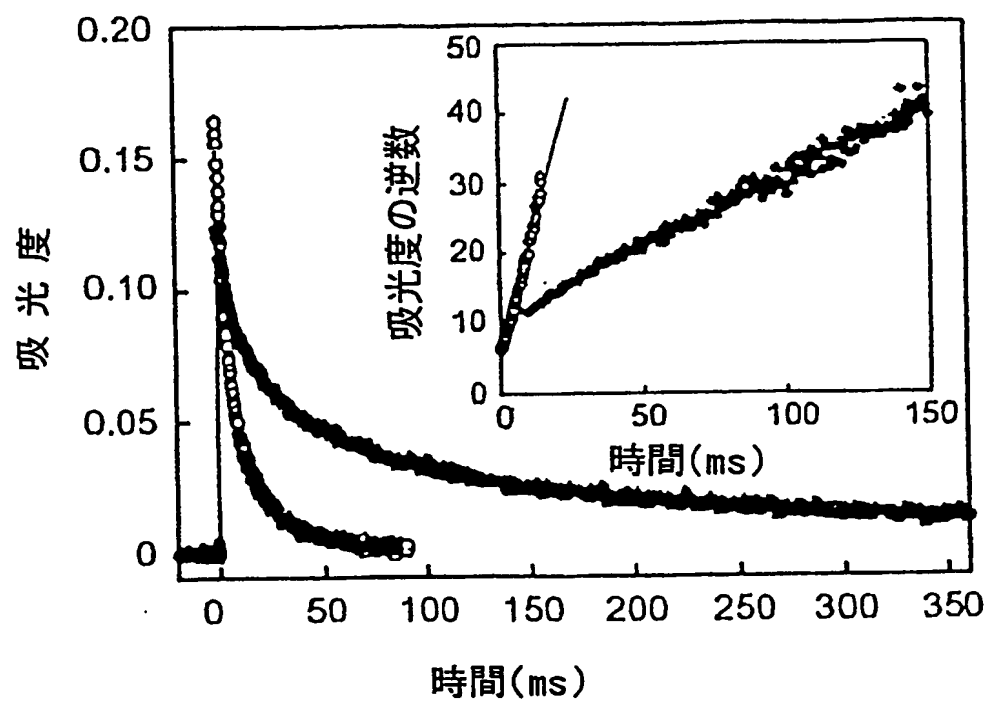
(式中、Xは、金属原子を示す)

で表される金属ヒドリド錯体からなる光酸発生剤。

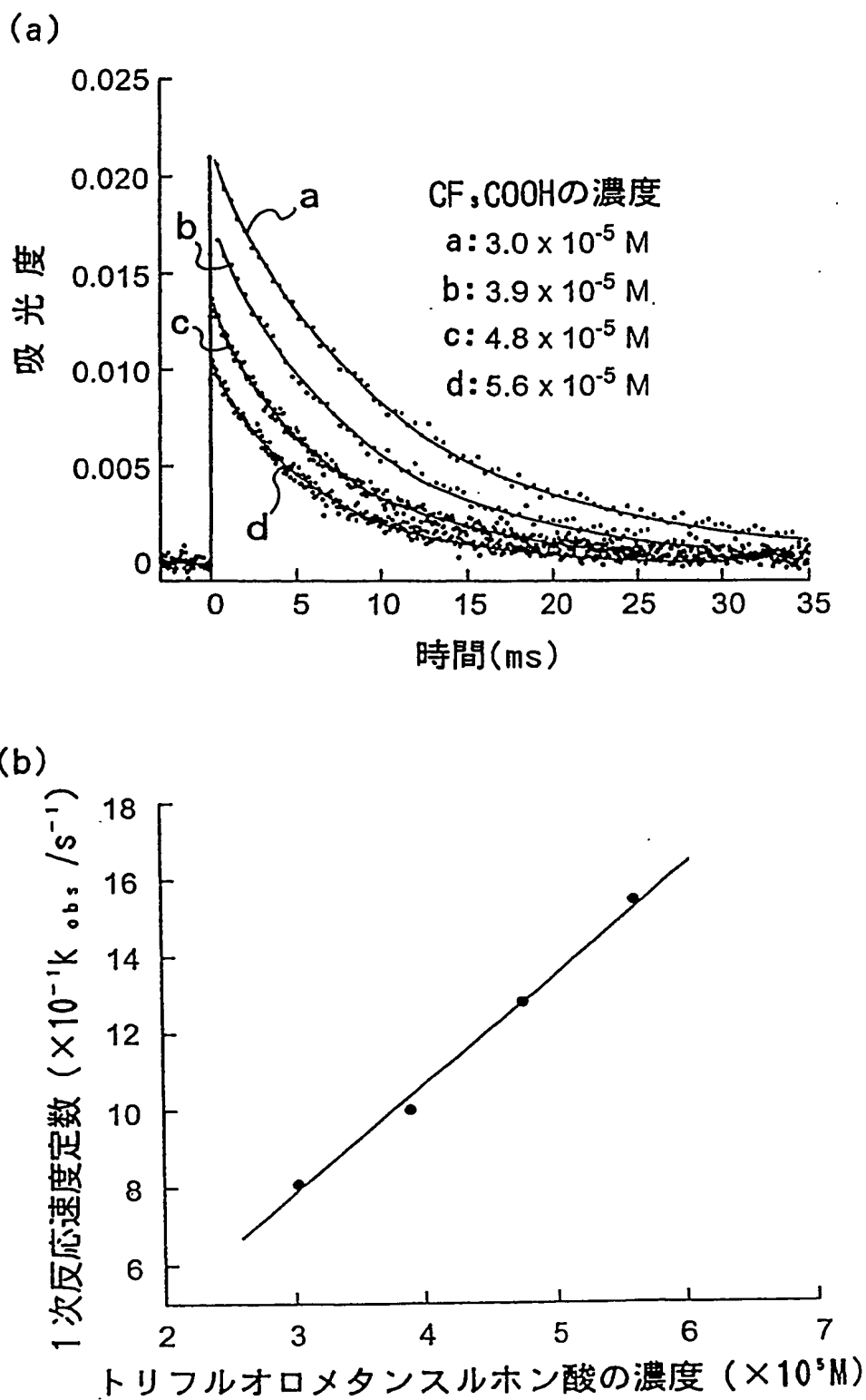
2. 式(I)において、Xがイリジウム、ルテニウム、ロジウムまたはコバルトである請求項1記載の光酸発生剤。



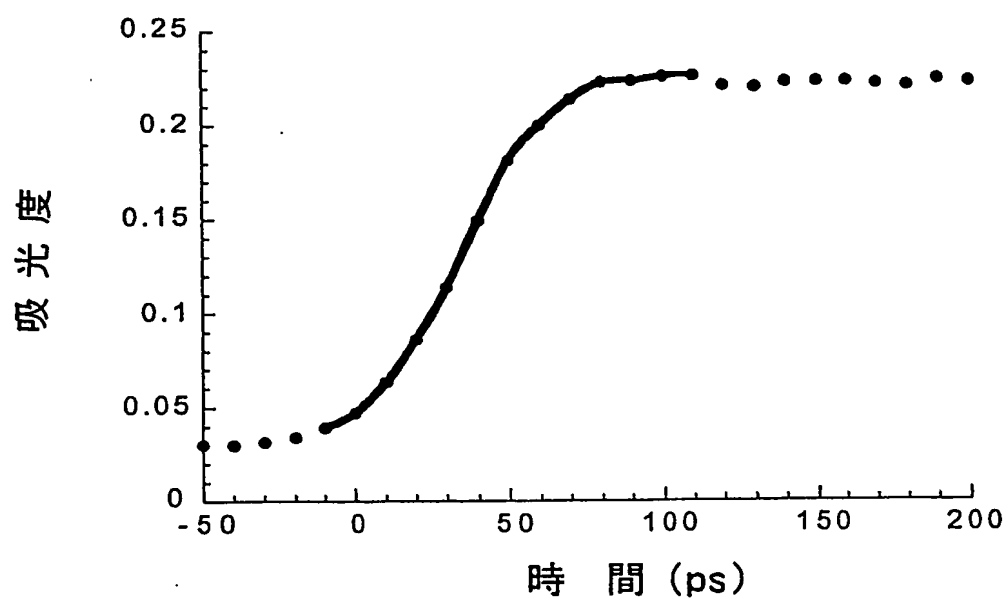
第1図



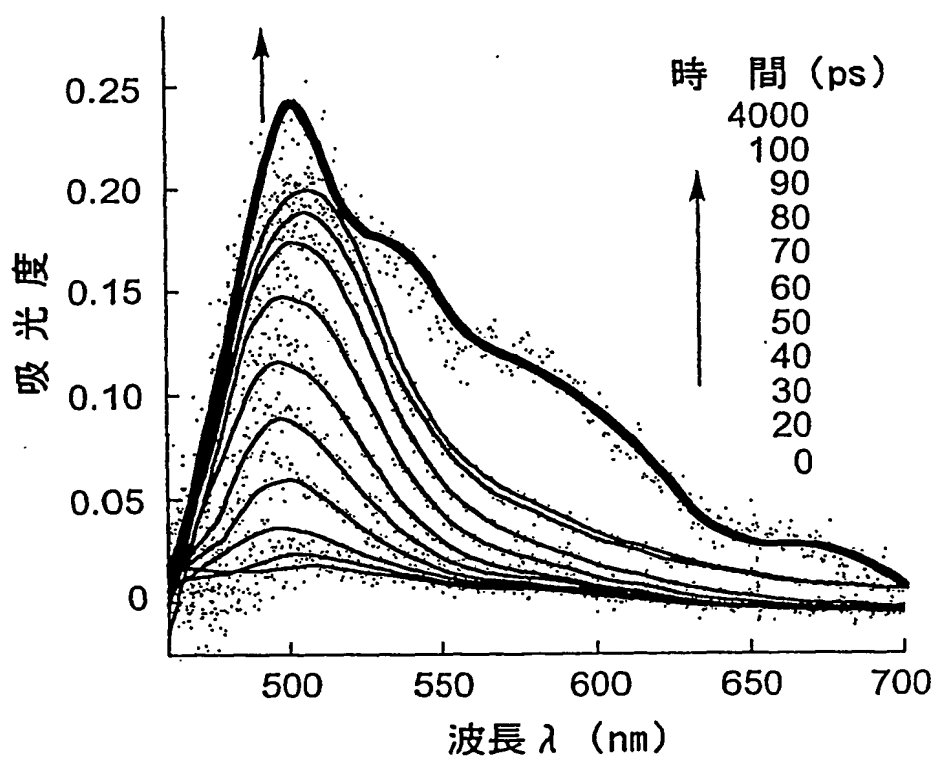
第2図



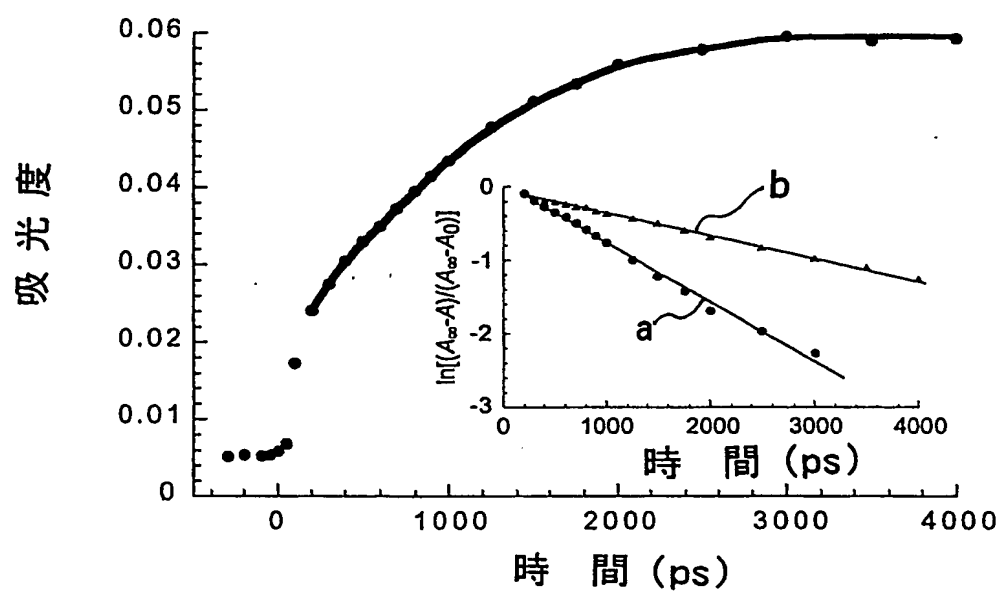
第3図



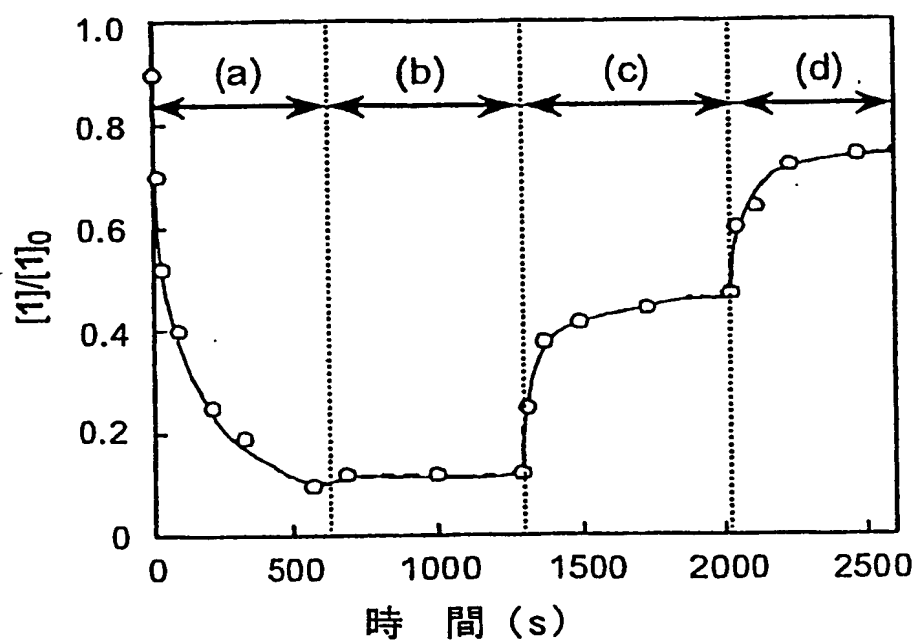
第5図



第4図



第6図



第7図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F17/02, C07D213/22, G03F7/004//C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F17/02, C07D213/22, G03F7/004, C07F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CAIX, Chrystelle et al., Electrochemical formation of cationic iridium(III)-hydrido complexes in solution and in polymeric films: their chemical, electrochemical and electrocatalytic activity in the hydrogen generation process, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, Vol.403, No.1-2, pages 189 to 202	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2005 (06.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F17/02, C07D213/22, G03F7/004 // C07F15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F17/02, C07D213/22, G03F7/004, C07F15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	CAIX, Chrystelle et al., Electrochemical formation of cationic iridium(III)-hydrido complexes in solution and in polymeric films: their chemical, electrochemical and electrocatalytic activity in the hydrogen generation process, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, Vol. 403 No. 1-2, p. 189-202	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9 0 4 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3443